RESIN FOR HIGH-REFRACTIVE INDEX PLASTIC LENS

Patent Number:

JP63046213

Publication date:

1988-02-27

Inventor(s):

KANEMURA YOSHINOBU; others: 04

Applicant(s):

MITSUI TOATSU CHEM INC

Requested Patent:

JP63046213

Application Number: JP19870042904 19870227

Priority Number(s):

IPC Classification: C08G18/38; G02B1/04

EC Classification:

Equivalents:

JP1789084C, JP4015249B

Abstract

PURPOSE: To readily obtain the titled resin outstanding in lightweight nature, low dispersibility, transparency, impact resistance, processability and weatherability, free from optical strain, by thermal polymerization between a polyisocyanate and specific polythiol. CONSTITUTION: The objective resin can be obtained by thermal polymerization between (A) a polyisocyanate of formula I (R is H or methyl; X is H, Cl, etc.; a is integer 1-4; b is integer 2-4) (e.g. o-xylylene diisocyanate) and (B) a polythiol of formula II (R is methyl, ethyl, etc.; m is integer 0-2; n=4-m) (e.g. methylolethane tris(mercaptopropionate) and/or another polythiol of formula III (Y is O or S; r is 0 or 1; S is m, p is b; q is a) (e.g. 1,2-dimercaptobenzene) so that the molar ratio NCO/SH falls between 0.5 and 3.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑲ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 昭63-46213

@Int_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和63年(1988)2月27日

C 08 G 18/38 G 02 B 1/04 NDQ

7311-4 J 7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

②特 願 昭62-42904

②出 願 昭62(1987)2月27日

發昭61(1986)4月7日發日本(JP)到特願 昭61-78375

70発明者 金村

芳 信

神奈川県鎌倉市台4-5-45

⑫発 明 者 今 井

雅夫

神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10

の発 明 者 笹 川

勝 好

神奈川県横浜市港北区新吉田町1510

砂発明者 永田

輝 幸 延 之

福岡県大牟田市白金町154番地福岡県大牟田市平原町300番地

⑦発 明 者 梶 本 延 之 ①出 願 人 三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

②代理人 弁理士若林 忠

明知 知 警

1.発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂

2.特許請求の範囲

1) 一般式 (I) で表されるポリイソシアネートの 少なくとも一種以上と、

(式中、Rは水業原子またはメチル基を示し、X は水素、塩素、臭素原子またはメチル基、エチル 基を示し、aは1~4の整数、bは2~4の整数 を示す)

一般式 (II) で表されるポリチオールおよび/ または一般式 (II) で表されるポリチオール

(式中、Xは水素、塩素、臭素原子、メチル基またはエチル基を示し、Yは酸素または硫黄原子を示し、rは0または1を示し、sは0~2の整数、pは2~4の整数、qは1~4の整数を示す)の少なくとも一種以上とを、-NCO/-SH基の比が、0.5~3.0モル比であるように、加熱重合させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。2)一般式(I)で表されるポリイソシアネートとの混合物である特許請求の範囲第1項記載の高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。3)一般式(I)で表されるポリチオールが、20モ

3) 一般式 (Ⅱ) で表されるポリチオールが、20 st ル%未満の一般式 (Ⅳ)

(式中、Rはメチル、エチル、クロロメチル、プ

ロモメチル基を、mは0~2の整数、nは4-m を示す)で表すポリチオールとの混合物である特 許請求の範囲第1項記載の高屈折率プラスチック レンズ用料路。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高屈折率で低分散であり、光学的登 みが無いか、極めて少ないプラスチックレンズ用 樹脂に関するものである。

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量 で耐れにくく、染色が可能なため、近年、腹鏡レ ンズ、カメラレンズや光学素子に普及し始めてい る。

(従来技術)

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールピスアリルカーボネート(以下、CR-39 と略称)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性にすぐれていること、軽量であること、染色性にすぐれていること、切削性および研密性等の加工性が良好

しかしながら、このチオカルバミン酸 S - アルキルエステル系レンズ用樹脂は、重合温度が比較的低く、その上、重合速度が大きいので、重合時の熱制御が難しい。かつ、光学歪みが大きく実用的なレンズを得難いという問題点がある。

(問題点を解決するための手段)

このような問題に鑑み、本発明者らは程々のポリチオール類を研究した。その結果、本発明の一般式 (I) で表されるポリイソシアネートの少な は とも一種以上と、一般式 (II) および/まよび/なな (II) および/まよび/なな (II) および/まなび (II) かなな (II) かない (II) かない (II) かない (II) かない (II) かない (II) かない (II) からない (III) からない (IIII) からない (IIII)

すなわち、本発明は、一般式 (i) で衷される ポリイソシアネートの少なくとも一種以上と、 であること等、種々の特徴を有している。

しかしながら、屈折率が無機レンズ (no - 1.52) に比べno = 1.50と小さく、ガラスレンズと 同等の光学性を得るためには、レンズの中心厚、 コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全 体的に肉厚になることが避けられない。このため より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとして、イソシアネート化合物とジェチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応(特開昭57-136602)、あるいはテトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭58-164615)や、硫黄を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-194401、特開昭60-217229)より得られるウレタン樹脂や、イソシアネート化合物と脂肪族ポリチオールとの反応(特開昭60-199016)より得られるチオカルバミン酸Sーアルキルエステル系レンズ用樹脂が提案されている。

(発明が解決しようとする問題点)

(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、X は水素、塩素、臭素原子またはメチル基、エチル 基を示し、aは1~4の整数、bは2~4の整数 を示す)

一般式 (Ⅱ) で表されるポリチオールおよび/ または一般式 (Ⅲ) で表されるポリチオール

(式中、 R はメチル、エチル、クロロメチル、プロモメチル基を、 m は 0 ~ 2 の塾数、 n は 4 - m を示す)

(式中、Xは水素、塩素、臭素原子、メチル基またはエチル基を示し、Yは酸素または硫黄原子を

特開昭63-46213(3)

示し、rは0または1を示し、sは0~2の整数、pは2~4の整数、qは1~4の整数を示す)の少なくとも一種以上とを、-NCO/-SH基の比が、0.5~3.0モル比であるように、加熱重合させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。2)一般式(1) で表されるポリイソシアネートが20モル%未満のトリレンジイソシアネートとの混合物である特許請求の範囲第1項記載の高屈折率プラスチックレンズ用樹脂である。

本発明における一般式 (I) で表される化合物は、具体的には。ーキシリレンジイソシアネート、 pーキシリレンジイソシアネート、 pーキシリレンジイソシアネート、 テトラメチルー pーキシリレンジイソシアネート、 メシチリレントリイソシアネート等の化合物、 および それらの核塩素化物、 臭素化物、 メチル化物またはエチル化物等、 例えば、 4 ークロルー mーキシリレンジイソシアネート、 4,5ージクロルー mーキシリレンジイソシアネート、 2,3,5,6 ーテトラプロムーpーキ

シリレンジイソシアネート、 4 -メ チルーm - キ シリレンジイソシアネート、 4 - エ チルーm - キ シリレンジイソシアネート等が挙げられる。

また、一般式 (II) で表される化合物は、具体的には、ペンタエリスリトールテトラキス (メルカプトプロピオネート)、トリメチロールアロバントリス (メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス (メルカプトプロピオネート)、ジクロロネオペンチルグリコールピス (メルカプトプロピオネート)、ジブロモネオペンチルグリコールピス (メルカプトプロピオネート)等の化合物である。

また、一般式 (日) で表される化合物は、具体的には、 1.2-ジメルカプトベンゼン、 1.3-ジメルカプトベンゼン、 1.4-ジメルカプトベンゼン、 1.2-ビス (メルカプトメチレン) ベンゼン、 1.3-ビス (メルカプトメチレン) ベンゼン、 1.4-ビス (メルカプトメチレン) ベンゼン、 1.2-ビス (メルカプトエチレン) ベンゼン、 1.3-ビス (メルカプトエチレン) ベンゼン、 1.4-

ピス(メルカプトエチレン)ベンゼン、 1.2-ビ ス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、 1.3 ーピス (メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン、 1.4-ピス (メルカプトメチレンオキシ) ベンゼ ン、 1.2-ピス (メルカプトエチレンオキシ) ベ ンゼン、 1.3-ピス (メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、 1,4-ピス (メルカプトエチレンオ キシ) ベンゼン、 1.2-ピス (メルカプトメチレ ンチオ) ベンゼン、 1,3ーピス (メルカプトメチ レンチオ) ベンゼン、 1.4-ビス (メルカプトメ チレンチオ)ペンゼン、 1.2ーピス(メルカプト エチレンチオ) ベンゼン、 1,3-ピス (メルカブ トエチレンチオ) ベンゼン、 1,4~ピス (メルカ プトエチレンチオ) ベンゼン、 1,2,3ートリメル カプトペンゼン、 1.2.4ートリメルカプトペンゼ ン、 1.3.5ートリメルカプトペンゼン、 1.2.3-トリス(メルカプトメチレン)ペンゼン、 1,2,4 ートリス(メルカプトメチレン)ベンゼン、 1.3 .5-トリス(メルカプトメチレン)ペンゼン、 1 ,2,3-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼン、

1.2.4-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼン 、 1,3,5-トリス(メルカプトエチレン)ベンゼ ン、 1,2,3-トリス (メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン、 1,2,4-トリス (メルカプトメチレ ンオキシ) ベンゼン、 1.3.5-トリス (メルカブ トメチレンオキシ) ベンゼン、 1,2,3-トリス (メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、 1,2,4-トリス (メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、 1.3.5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベ ンゼン、 1,2,3ートリス (メルカプトメチレンチ オ) ベンゼン、 1,2,4ートリス (メルカプトメチ レンチオ) ベンゼン、 1,3,5-トリス (メルカプ トメチレンチオ) ベンゼン、 1,2,3ートリス (メ ルカプトエチレンチオ) ペンゼン、 1,2,4ートリ ス(メルカプトエチレンチオ) ベンゼン、 1,3,5 ートリス(メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、 1.2.3.4 -テトラメルカプトベンゼン、 1.2.3.5 ーテトラメルカプトペンゼン、 1,2,4,5ーテトラ メルカプトベンゼン、1,2,3,4 ーテトラキス(メ ルカプトメチレン) ベンゼン、 1.2.3.5-テトラ

キス(メルカプトメチレン)ベンゼン、 1,2,4,5 ーテトラキス(メルカプトメチレン)ベンゼン、 1.2.3.4 ーテトラキス (メルカプトエチレン) ベ ンゼン、 1,2,3,5ーテトラキス (メルカプトエチ レン) ベンゼン、 1.2.4.5ーテトラキス (メルカ プトエチレン) ベンゼン、1.2.3.4 ーテトラキス (メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン、 1.2.3 •5ーテトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベ ンゼン、 1.2.4.5ーテトラキス (メルカプトメチ レンオキシ) ベンゼン、1,2,3,4 ーテトラキス (メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、 1.2,3,5 ーテトラキス(メルカプトエチレンオキシ) ベン . ゼン、 1.2.4.5ーテトラキス(メルカプトエチレ ンオキシ) ベンゼン、1,2,3,4 ーテトラキス (メ ルカプトメチレンチオ) ベンゼン、 1.2.3.5-テ トラキス(メルカプトメチレンチオ)ベンゼン、 1.2.4.5-テトラキス(メルカプトメチレンチオ) ベンゼン、1,2,3,4 ーテトラキス (メルカプト エチレンチオ) ベンゼン、 1,2,3,5-テトラキス (メルカプトエチレンチオ)ベンゼン、 1,2,4,5

ソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族系イソシアネートに置き換えて混合物として用いてもよく、また一般式(II)で表されるポリチオールの20モル%未満を、一般式(

N) で表されるポリチオール

(R)。-C-(CH₂OCCH₂CH₂SH)。 (IV)
(式中、Rはメチル、エチル、クロロメチル、ブロモメチル基を、mは0~2の整数、nは4-mを示す)や、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのポリオールに置き換えてもよ

これらの場合、すなわち、芳香族系イソシアネートを混合した場合、または一般式 (IV) で衷されるポリチオールやトリメチロールプロパンなどのポリオールを混合した場合、これらの混合割合が20モル%を越えると、光学歪みの増加や、重合時の熱制御が煩雑になり、好ましくない。

また、本発明において、耐候性改良のため紫外 線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、螢光染料な ーテトラキス (メルカプトエチレンチオ) ベンゼン等の化合物、およびそれらの核塩素化物、臭素化物、メチル化物、エチル化物等で、例えば、3 ークロルー 1.2ージメルカプトベンゼン、 3.5ージクロルー 1.2ージメルカプトベンゼン、 3.4.5ートリプロムー 1.2ージメルカプトベンゼン、 5ーメチルー 1.3ージメルカプトベンゼン、 5ーエチルージメルカプトベンゼン、 5ーエチルージメルカプトベンゼン、 2.3.4.6ーテトラクロルー 1.5ーピス (メルカプトメチレン) ベンゼン等が挙げられる。

これら一般式 (I) で表されるポリイソシアネートの少なくとも一種以上と、一般式 (II) および/または (II) で表されるポリチオールの少なくとも一種以上の使用割合は、-NCO/-SHの比率が0.5~ 3.0 の範囲、好ましくは 0.5/ 1.5の範囲である。

また、本発明において、諸物性の改良、特に耐 熱性の改良のために、一般式 (1) で表されるポ リイソシアネートの20モル%未満をトリレンジィ

どの添加剤を必要に応じて適宜加えてもよい。さらに、本発明の樹脂は、通常の分散性染料を用い、水または溶媒中で容易に染色が可能である。染色の際、さらに染色を容易にするため、染色浴に染色助剤であるキャリヤーを加えたり、加熱しても良い。

本発明のレンズの作製はのレンズの作製はのレンズの作製はのして表されるポリイソシアネート (I) または (I) がった (I) で (I) がった (I) で (I) がった (I) がった (I) がった (I) がった (I) で (I) がった (I) で (I) がった (I) がった

特開昭63-46213(5)

、 0.5~72brである。

(発明の効果)

本発明のレンズ用樹脂は、無色透明で高屈折率を有し、低分散、低比重であり、耐街撃性、耐候性にすぐれ、かつ、重合が容易で光学歪みが無く、さらに玉摺りなどの加工性、染色性にすぐれており、眼鏡レンズ、カメラレンズおよびその他の光学業子に用いるのに好適な樹脂である。

(実施例)

以下、実施例を示す。

なお、実施例で得られたレンズ用樹脂の屈折率、アッペ数、玉摺り加工性、耐衝撃性および紫外線環路による黄変性試験の試験法は下記の試験法によった。

屈折率、アッペ数: プルリッヒ屈折計を用い、20 てで測定した。

加工性:環線レンズ加工用の玉摺り機で研削し、 研削面が良好なものを良(○)、やや良好なも のをやや良(△)とした。

耐衝撃性:中心厚が2mmの平板を用いて、PDA 規

、比重1.32であり、無色透明で加工性、耐衝撃性 、耐紫外線性も良好で、光学歪みも無かった。 実施例2~23

実施例1と同様にして表-1の組成でレンズ化を行い、結果を表-1に示した。

比較例 1

mーキシリレンジイソシアネート 9.4g(0.050 モル) と、ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) 10.8g(0.025 モル) を-10 でに冷却しながら混合したが粘度が高く混合できなかった。そこで室温程度まで昇温したところ、微しく発熱し重合した。

得られたレンズは屈折率 1.60 、アッベ数34で あったが、光学歪みが多かった。

比較例2~4

比較例1と同様にして表-1の組成でレンズ化を行い、結果を表-1に示した。

格に従って網球落下試験を行い、割れないものを良(O)とした。

耐紫外線性試験:サンシャインカーボンアークランプを装備した。ウエザオメーターにレンズをセットし、 200時間経たところでレンズを取り出しウエザオメーターで試験する前のレンズと色相を比較した。評価基準は、変化なし(〇)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

光学亞み:光学亞み計を用い、目視で光学亞みの 無い物を(O)、光学亞みの有る物を(x)と した。

実施例 1

mーキシリレンジイソシアネート 9.4 g(0.050 モル) と、1.2 - ジメルカプトベンゼン 7.1 g(0.050 モル) を室温で混入し、均一とした後、シリコン系焼付タイプの難型剤で処理をしたガラスモールドとテフロン製ガスケットよりなるモールド型中に注入した。次いで45でで3時間、60でで2時間、80でで2時間加熱を行い硬化させた。こうして得られたレンズは、屈折率1.66、アッベ数28

特開昭63-46213 (6)

接1

	ポリイソシアネート	ポリチオール	经加利	座斯华n³*	アッペ数	比重	加工性	都理性	新统州农性	州政	光学歪み
寒酸 2	m-xpt'' (0.050 モル)	1.2.3- トリメルカプトベンゼン (0.033 モル)	1	1.67	28	1.31	0	0	0	躢	0
- 3	mーX01, pーXDIで (0.035 モル) (0.015モル)	4-メチル・1,2- ジメルカプトベンゼン (0,050 モル)	-	1.65	30	1.32	0	0	0	,	0
- 4	m-xpi (0.050 モル)	3,6-ジクロル-1,2- ジメルカプトペンゼン (0,040 モル)	-	1.66	29	1.34	0	0	0	•	0
, 5	m-x01 (0.050 モル)	3.4.6-トリクロル-1.2- ジメルカプトベンゼン (0.040 モル)	TMP" (0.007モル)	1.65	29	1.36	0	0	0	•	0
- 6	m-xpt (0.050 モル)	1.4-ピス(メルカプトメチレン) PDP ⁴ ベンゼン, (0.030モル) (0.010モル)	-	1.63	31	1.31	0	0	0	•	0
. 7	m-xpi (0.050 モル)	1,3-ピス(メルカプトメチレン) ベンゼン (0,040 モル)	nw&dxalcizo beic ₂₉	1.55	30	1.31	0	0	0	•	0
- 8	m-xDI (0.050 モル)	2,4,5,6-テトラクロル-1,3- ピス(メルカプト メチレン) ベンゼン (0,050 モル)	_	1.67	29	1.38	.0	0	0	•	0
, 9	m−101 (0.050 モル)	1.2-ピス(メルカプトエチレン) PDP ベンゼン. (0.040 モル) (0.010モル)	_	1.62	34	1.31	. 0	0	0	-	0
- 10	m-XDI (0.050 モル)	1,3-ピス(メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン (0.030 モル)	TMP (0.013モル)	1.64	32	1.30	0	0	0	-	0
- 11	m-x01 (0.050 モル)	1.3-ビス(メルカプトメチレンチオ) ベンゼン (0.050 モル)	-	1.66	30	1.32	0	0	0	•	0
- 12	1C-m-XDI ** (0.050 モル)	1.2-ジメルカプトベンゼン 00.040 モル)	PETG (0.01 モル)	1.66	31	1.39	0	0	0	•	0
- 13	4-メチルーmーXDI" (0.050 モル)	1.2-ジメルカプトベンゼン (0.040 モル)	PETG (0.01 モル)	1.ស	33	1.32	0	0	0	-	0
- 14	m-x01 (0.050 モル)	PEMP: (0.025 モル)	-	1.59	36	1.31	0	0	0	•	0
- 15	m-XDI, トリレンジイソシアネート (0.045モル) (0.005 モル)	PEMP (0.025 モル)	-	1.60	35	1.31	0	0	0	•	0
- 16	元一m-XDI (0.050 モル)	PEMP (0.030 モル)	-	1.61	34	1.34	0	0	0	-	0

受 1 (つ)さ

22 1 ("アンさ)										
	ポリイソシアネート	ポリチオール	透加料	壓近字n20	アッへ数	出旗	加工性	耐恐性	直接为48性	外収	光学歪み
郑树	m-XD1" (0.050 モル)	TMPM ** (0.033 モル)	-	1.59	35	1.30	0	0	0	鵽	0
- 18	m-XDI、 p-XDI [®] (0.050 モル) (0.015モル)	TMPM " (0.033 モル)	-	1.59	35	1.29	0	0	0	•	0
- 19	4-メチルーmーXDI . (0.050 モル)	PEMP (0.025 モル)・	-	1.59	36	1.32	0	0	0	-	0
- 20	m-x01. (0.050 モル)	DCNPMP** (0.050 +1/)	-	1.60	39	1.37	0	0	0	-	0
- 21	m-XDI. (0.050 モル)	BCNPMP'" (0.050 モル)	-	1.61	40	1.41	0	0	0	•	0
世级	m-XDI, (0.030 モル)	PETG (0.025 モル)	-	1.60	34	1.44	0	0	0	•	×
. 2	m-XDI, トリレンジインシアネート (0.025 モル) (0.025 モル)	PETG (0.025 モル)	-	1.61	29	1.43	0	0	×	•	×
- 3	m-xDi, (0.050 モル)	TMTC'P (0.033 モル)	-	1.60	34	1.33	0	0	0	•	×
- 1	m−x01, (0.050 モル)	ジ (2ーメルカプトエチル) エーテル (0.050 モル)	-	1.62	33	1.34	0	0	0	•	×
夹桩的 22	1,3ピス(αα-ジメチルイソシア ネートメチル)ベンゼン(0.050モル)	PEMP (0.025 モル)	-	1.57	39	1.32	0	0	0	•	0
· 23	1,3-ピス(αα-ジメチルイソシア ネートメチル)ベンゼン(0.050モル)	1,3ピスメルカプトメチレン PEMP ベンゼン, (0.040 モル) (0.008モル)	-	1.60	36	1.32	0	0	0	•	0

特開昭63-46213(7)

- (注) 衷-1において略号で示す化合物はそれぞれつぎの通りである。
- 1) m キシリレンジイソシアネート
- 2) p キシリレンジイソシアネート
- 3)トリメチロールプロパン
- 4)ベンタエリスリトールテトラキス (メルカプト プロピオネート)
- 5) ベンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート)
- 6)テトラクロルーmーキシリレンジイソシアネー ト
- 7) 4 ーメチルーmーキシリレンジイソシアネート
- 8) トリメチロールプロパントリス (メルカプトプロピオネート)
- 9) トリメチロールエタントリス(メルカプトプロ ピオネート)
- 10) ジクロロネオペンチルグリコールピス (メルカプトプロピオネート)
- 11) ジプロムネオペンチルグリコールピス (メルカアトプロピオネート)

12) トリメチロールプロパントリス (チオグリコレート)

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人若林 忠